

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-049453

(43)Date of publication of application : 20.02.2001

(51)Int.Cl. C23C 22/17
C23C 22/00
C23C 22/07

(21)Application number : 11-230094

(71)Applicant : NIPPON PARKERIZING CO LTD

(22)Date of filing : 16.08.1999

(72)Inventor : KINOSHITA YASUHIRO
KAWAKAMI KATSUYUKI
MIZUNO KENSUKE

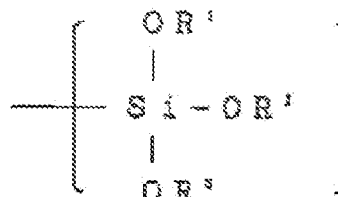
(54) SURFACE TREATING AGENT FOR METALLIC MATERIAL EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE AND SURFACE TREATING METHOD FOR METALLIC MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a film excellent in corrosion resistance and coating adhesion on the surface of a metal by using a chromium ion-free treating soln.

SOLUTION: A surface treating agent contg. (a) a compd. expressed by the formula (R1, R2 and R3 independently denote hydrogen or a 1 to 4C alkyl groups) and having functional groups by ≥ 2 pieces and (b) a compd. selected from organic acid, phosphoric acid and complex fluoride is used. Moreover, the molecular weight per piece of the functional group in the (a) is 100 to 30,000. It can moreover be incorporated with (c) a resin having a functional group selected from a tertiary amino group and a quaternary amino group in the skelton.

Furthermore, it can be incorporated with (d) a fluorine compd. or the like of metal such as Co, W, V, Mg, Al, Mn and Ti. It can moreover be incorporated with (e) a compd. or the like having functional groups including a C=O group, a C=C group, a C \equiv C group, a C=N group, a C \equiv N group, an N=N group, an N-N group and S. The surface treating agent is applied on the surface of a metal, which is dried to form a film of 0.1 to 3.0 g/m².



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-49453

(P2001-49453A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F 1	テマコード [*] (参考)
C 2 3 C 22/17		C 2 3 C 22/17	4 K 0 2 6
22/00		22/00	Z
22/07		22/07	

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-230094

(22) 出願日 平成11年8月16日 (1999.8.16)

(71) 出願人 000229597

日本パーカライジング株式会社
東京都中央区日本橋1丁目15番1号

(72) 発明者 木下 康弘

東京都中央区日本橋1-15-1 日本パー
カライジング株式会社内

(72) 発明者 河上 克之

東京都中央区日本橋1-15-1 日本パー
カライジング株式会社内

(74) 代理人 100088018

弁理士 三浦 祐治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐食性に優れた金属材料用表面処理剤および金属材料の表面処理方法

(57) 【要約】

【課題】クロムイオンを含有しない処理液を用いて、金属の表面に耐食性と塗装密着性が優れた皮膜を形成する。

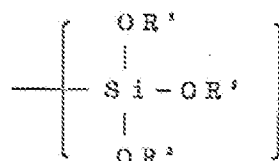
【解決手段】a) 下記式(1)で表される官能基を2個以上有する化合物と、

b) 有機酸、りん酸および錯弗化物から選ばれる化合物とを含有する表面処理剤を用いる。尚a)の官能基1ヶ当たりの分子量は100~30000である。

c) 骨格中に3級アミノ基、4級アミノ基から選ばれる

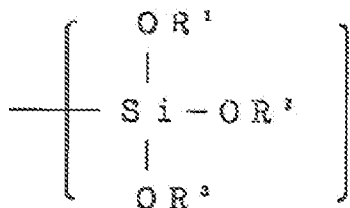
官能基を有する樹脂を更に含有せしめる事ができる。またd) Co, W, V, Mg, Al, Mn, Ti等の金属のフッ素化合物等を更に含有せしめる事ができる。またe) C=O基、C=C基、C≡C基、C=N基、C≡N基、N=N基、N-N基、Sを含む官能基を有する化合物等を更に含有せしめる事ができる。この表面処理剤を金属表面に塗布し乾燥して、0.1~3.0 g/m²の皮膜を形成する。

【化4】

R¹、R²、R³は互いに独立に水素原子、炭素数1~4のアルキル基を表す

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 成分として1分子中に下記式(1)で表される官能基を2個以上有する化合物と、
(b) 成分として有機酸、リン酸および錯弗化物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とを含有し、



R^1 、 R^2 、 R^3 は互いに独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基を表す

【請求項2】 更に、(c) 成分として骨格中に3級アミノ基および4級アミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する樹脂を含有するものである請求項1に記載の耐食性に優れた金属材料用表面処理剤。

【請求項3】 前記(a)成分と(c)成分の固形分重量比(a)/(c)が1/9～9/1の範囲内である請求項2に記載の耐食性に優れた金属材料用表面処理剤。

【請求項4】 更に、(d)成分としてコバルト、タングステン、バナジウム、マグネシウム、アルミニウム、マンガン、チタン、3価クロムおよびモリブデンから成る群から選ばれる少なくとも1種の金属のフッ素化合物、有機酸塩およびリン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を(a)成分100重量%に対して0.01～100重量%含有するものである請求項1～3の何れか1項に記載の耐食性に優れた金属材料用表面処理剤。

【請求項5】 更に、(e)成分として1分子中にC=O基、C=C基、C≡C基、C=N基、C≡N基およびN=N基から選ばれる少なくとも1種の不飽和基あるいはN-N基、S原子を含む官能基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する化合物を(a)成分100重量%に対して0.1～100重量%含有するものである請求項1～4の何れか1項に記載の耐食性に優れた金属材料用表面処理剤。

【請求項6】 請求項1～5の何れか1項に記載の表面処理剤を金属材料の表面に塗布し直ちに乾燥させ、前記表面に皮膜量として0.1～3.0 g/m²の皮膜を形成させることを特徴とする金属材料の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、銅、亜鉛系めっき鋼板、アルミニウム板、等の金属材料の表面に優れた耐食性および上塗り塗装密着性を付与する皮膜を形成するための表面処理剤およびそれを用いた金属材料の表面処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】金属材料、その中でも亜鉛系めっき鋼板

かつ、(a)成分中の前記官能基1個あたりの分子量(平均分子量/官能基数)が100～30000の範囲にあることを特徴とする耐食性に優れた金属材料用表面処理剤。

【化1】

(1)

は、自動車、家電、建材など様々な分野で使用されているが、大気中で腐食して白錆と呼ばれる腐食生成物を形成すると言う欠点を有している。そこで、従来技術では耐食性を改善する目的で、亜鉛系めっき鋼板の表面にクロム酸水溶液を含む処理液を用いて6価クロムと3価クロムを含む皮膜層を形成させるクロメート処理と言われている方法が一般的に行われている。

【0003】しかしながら、このクロメート処理に用いる水溶液は人体に有害な6価クロムを有しているため、排水処理は水質汚濁防止法に規定されている特別な処理を施す必要がある。このため、近年地球環境保全への意識の高揚に伴い、出来る限り人体に有害な化合物の使用を控えるという動きが強くなってきている。

【0004】一方、クロメート処理以外の表面処理方法としては、タンニン酸を含む表面処理剤による処理方法が良く知られている。タンニン酸の水溶液を用いて処理すると、タンニン酸と金属材料との反応によって形成される保護皮膜が腐食物質の侵入を防ぐため、耐食性が向上すると考えられる。しかしながら、この皮膜では、近年の製品の高品質化(耐食性、塗装密着性)に対しての対応は難しい。

【0005】クロメート皮膜以外の皮膜を用いる方法としては、特開昭53-121034号公報、特開昭57-44751号公報および特開平1-177380号公報などに開示されている。

【0006】特開昭53-121034号公報に開示されている技術は、水分散性シリカと、アルキッド樹脂と、トリアルコキシシラン化合物とを含む水溶液を金属表面に塗布し、乾燥して皮膜を形成する方法である。しかしながら、この方法によって得られた皮膜では我々が目的とする耐食性を得ることができなかった。

【0007】特開昭57-44751号公報に開示されている技術はヒドロキシビロン化合物誘導体からなる水溶性樹脂、特開平1-177380号公報に開示されている技術はヒドロキシステレン化合物の水溶液または水分散性重合体をそれぞれ用いる方法であるが、何れの方法でも我々が目的とする耐食性を得ることができなかった。

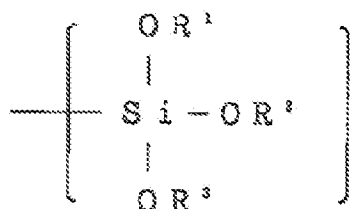
【0008】この様に、何れの方法でもクロメート皮膜の代替として使用できるような優れた耐食性を付与する皮膜を得られていないのが現状である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の有する前記課題点を解決して、耐食性と塗装密着性が優れた皮膜を金属材料（特に亜鉛めっき鋼板）の表面に形成することができる金属材料用表面処理剤およびそれを用いたその表面処理方法を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの従来技術の抱える課題点を解決すべく鋭意検討を重ねてきた結果、1分子中に特定の官能基を2個以上有する化



R^1 、 R^2 、 R^3 は互いに独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基を表す

【0012】本発明の処理剤は、更に、(c)成分として骨格中に3級アミノ基あるいは4級アミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する樹脂を含有することが好ましい。

【0013】本発明の処理剤は、前記(a)成分と(c)成分の固形分重量比(a)/(c)が1/9～9/1の範囲にあることが好ましい。

【0014】本発明の処理剤は、更に、(d)成分としてコバルト、タングステン、バナジウム、マグネシウム、アルミニウム、マンガン、チタン、3価クロムおよびモリブデンからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属のフッ素化合物、有機酸塩およびリン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を(a)成分100重量%に対して0.01～100重量%含有することが好ましい。

【0015】本発明の処理剤は、更に、(e)成分として1分子中にC=O基、C=C基、C≡C基、C=N基、C≡N基およびN=N基から選ばれる少なくとも1種の不飽和基あるいはN=N基、S原子を含む官能基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する化合物を(a)成分100重量%に対して0.1～100重量%含有することが好ましい。

【0016】また、本発明の金属材料の表面処理方法は、前記の金属材料用表面処理剤を金属材料の表面に塗布し直ちに乾燥させ、前記表面に皮膜量として0.1～3.0g/m²の皮膜を形成することを特徴とする。

【0017】以下に、本発明の内容を詳細に説明する。

合物と特定の酸または化合物を有する水性薬剤を用いて金属材料の表面を処理することにより、耐食性、塗装密着性に優れた皮膜を形成できることを新たに見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明の耐食性に優れた金属材料用表面処理剤は、(a)成分として1分子中に下記式

(I)で表される官能基を2個以上有する化合物と、(b)成分として有機酸、リン酸および錯化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とを含有し、かつ、(a)成分中の前記官能基1個あたりの分子量(平均分子量/官能基数)が100～30000の範囲にあることを特徴とする。

【化2】

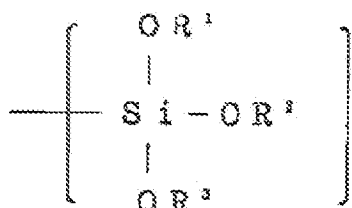
(I)

本発明の表面処理剤は、(a)成分と(b)成分が重要な成分である。本発明の表面処理剤は、(a)成分として1分子中に下記式(I)で表される官能基を2個以上有する化合物を用いることである。この化合物は、前記官能基1個あたりの分子量(平均分子量/官能基数)が100～30000の範囲にあることが好ましく、より好ましくは120～10000の範囲である。前記官能基1個あたりの分子量が100未満の場合は、化合物の合成が難しく、一方、30000を超える場合は、前記官能基の特徴である金属材料表面に対する密着性が低下するため好ましくない。尚、前記化合物の骨格としては、特に限定するものではないが、エステル結合、エーテル結合、酸アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、ビニル結合などの結合を有していることが好ましい。

【0018】また、化合物の製造方法についても、特に限定するものではないが、活性水素を持つ2つ以上の官能基を有する化合物とクロロシランとの反応により得る方法、2種類以上のシランカップリング剤の反応により得る方法、シランカップリング剤の有機官能基と反応し得る官能基を持つ化合物との反応により得る方法、ビニル基を持つシランカップリング剤と共重合可能なビニル化合物との反応により得る方法、などが挙げられる。尚、1分子中に前記官能基を1個しか含まない化合物の場合、金属材料表面に対する密着力が低下するため好ましくない。

【0019】

【化3】



(I)

R^1 、 R^2 、 R^3 は互いに独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基を表す

【0020】本発明の表面処理剤に用いる(b)成分は、有機酸、リン酸および錯弗化物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である。有機酸は酸の中では比較的酸性度の低い酸であるため、亜鉛系めっき鋼板を強力にエッチングすることなく、めっきの表面にある極薄い酸化膜のみを取り除くので耐食性が向上する。一方、これ以外の酸、例えば、硫酸、塩酸、硝酸のような強酸では亜鉛系めっきに対するエッチング力が強すぎ、耐食性が低下するので好ましくない。ここで言う有機酸としては、例えば、蟻酸、酢酸、酪酸、蔞酸、琥珀酸、乳酸、L-アスコルビン酸、酒石酸、クエン酸、D-リンゴ酸、マロン酸、マレイン酸、フタル酸、などが挙げられる。

【0021】また、リン酸は亜鉛系めっき表面に極僅かであるがリン酸亜鉛系化成皮膜を形成するため耐食性が向上する。ここで言うリン酸としては、メタリン酸、ピロリン酸、オルトリン酸、三リン酸、四リン酸、およびこれらのアンモニウム塩、アルミニウム塩、マグネシウム塩、などが使用できる。錯弗化物はフッ素によるエッチング効果の他に錯弗化物に使用されている金属によるキレート作用のために耐食性が向上する。ここで言う錯弗化物としては、ジルコニウムフッ化水素酸、チタンフッ化水素酸、珪フッ化水素酸、およびこれらのアンモニウム塩、フッ化水素酸などが挙げられる。

【0022】尚、これらの化合物の薬剤中の配合量としては、(a)成分の固形分100重量%に対して、有機酸の場合は0.01～300重量%、好ましくは0.05～200重量%、リン酸の場合は0.01～200重量%、好ましくは0.1～100重量%、錯弗化物の場合は0.01～100重量%、好ましくは0.02～50重量%の範囲である。これらの範囲未満の場合は、(b)成分の配合効果が乏しく、逆に範囲を超える場合はその効果が飽和するので経済的でない。

【0023】本発明では、(c)成分として骨格中に3級アミノ基または4級アミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種を有する樹脂を更に配合することにより、さらに耐食性を向上させることができる。樹脂の種類としては特に限定するものではないが、汎用的に使用することができるアクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、エステル樹脂、などが好ましい。また、3級アミノ基または4級アミノ基の導入方法としては特に限定するものではないが、樹脂合成段階でアミノ基を持つ化合物を用いる方法、樹脂合成段階でニトロ基あるいはニ

トリル基を持つ化合物を用いてこの官能基を還元する方法、炭素に結合している水素を直接アミノ基に置換する方法、などが挙げられ、何れの方法でも適用可能である。

【0024】(c)成分の配合量としては、(a)成分と(c)成分の固形分重量比(a)/(c)で1/9～9/1、好ましくは2/8～8/2の範囲内である。

(a)/(c)の範囲が1/9未満では(a)成分の配合効果が乏しく、耐食性が低下するため好ましくない。一方、9/1を越える場合は、(c)成分の配合効果が乏しいため経済的ではない。

【0025】本発明では、(d)成分として、更に、コバルト、タングステン、バナジウム、マグネシウム、アルミニウム、マンガン、チタン、3価クロムおよびモリブデンから成る群から選ばれる少なくとも1種の金属の弗化物、有機酸塩、リン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を配合することにより、さらに耐食性を向上させることができる。

【0026】これらの金属は、(b)成分である有機酸、リン酸および錯弗化物からなる群から選ばれる化合物と難溶性の塩を作り、腐食環境下での亜鉛系めっきの腐食電位をコントロールするために耐食性が向上すると考えられる。これらの配合量としては、(a)成分の固形分100重量%に対して0.01～100重量%、好ましくは0.05～50重量%の範囲である。(d)成分の配合量が0.01重量%未満の場合は耐食性の向上効果が乏しく、一方、100重量%を超える場合はその効果が飽和するため経済的ではない。

【0027】本発明では、(e)成分として、更に、1分子中にC=O基、C=C基、C≡C基、C=N基、C≡N基およびN=N基から成る群から選ばれる少なくとも1種の不飽和基、N-N基あるいはS元素を有する官能基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する化合物を配合することにより、さらに耐食性を向上させることができる。これらの官能基を有する化合物としては、特に限定するものではないが、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類などのC=O基含有化合物、ベンゼンおよびその誘導体、ナフタレンおよびその誘導体、アクリル酸およびメタクリル酸およびその誘導体、アルキルカルボン酸エステル、アルキルアルデヒドなどのC=C基含有化合物、アセチレンアルコールやアセチレン誘導体などのC≡C基含有化合物、ア

ジン、トリアジン、オサゾン染料、トリフェニルメタン染料、クニジン、ピリミジン、ピラゾール、イミダゾール、ピリジニウムおよびキノリニウム化合物などのC≡N基含有化合物、エチレンシアンヒドリンなどのC≡N含有化合物、ヒドラジン化合物およびその誘導体などのN-N基含有化合物、アゾ染料などのN=N基含有化合物、スルホン酸、スルフォネート、スルフォアミド、チオ尿素および環状チオ尿素などのS元素含有化合物、などが挙げられる。

【0028】これらの化合物を配合すると、亜鉛めっき鋼板の表面に吸着し、亜鉛めっきの腐食電位を緩和するために耐食性が向上すると考えられる。(e)成分の配合量としては、(a)成分の固形分100重量%に対して、0.1~100重量%、好ましくは0.5~50%の範囲である。(e)成分の配合量が0.1重量%未満の場合は耐食性向上効果が乏しく、一方、100重量%を超える場合は塗装密着性が低下するため好ましくない。

【0029】尚、本発明の表面処理剤には、被塗面に均一な皮膜を得るための濡れ性向上剤と呼ばれる界面活性剤や増粘剤、溶接性向上のための導電性向上剤、意匠性向上のための着色顔料、造膜性向上のための造膜助剤なども添加することもできる。

【0030】本発明の表面処理剤を塗布する素材としては、鋼、例えば、冷延鋼板、熱延酸洗板など、亜鉛めっき鋼板、例えば、電気亜鉛めっき鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板、合金化亜鉛めっき鋼板、アルミニウム含有亜鉛めっき鋼板、亜鉛ニッケルめっき鋼板、亜鉛コバルトめっき鋼板、蒸着亜鉛めっき鋼板など、アルミニウム板などが好ましい。

【0031】本発明の表面処理剤を金属材料の表面に、ロールコート法、浸漬法、静電塗布法、などの方法により塗布した後、到達板温度60~250℃、好ましくは80~220℃の範囲になるように熱風あるいは誘導加熱で乾燥し、皮膜量として0.1~3.0g/m²の範囲の皮膜を形成させるのが好ましい。到達板温度が60℃未満の場合は、得られる皮膜の性能が不十分であるため好ましくなく、一方、250℃を超える場合は皮膜の熱劣化が起こるため好ましくない。また、皮膜量が0.1g/m²未満の場合は得られる皮膜の性能が不十分であるため好ましくなく、3.0g/m²を超える場合は皮膜性能が飽和するため経済的でない。

【0032】尚、本発明の表面処理剤の固形分濃度は1~50%の範囲にあることが好ましい。固形分濃度が1%未満の場合は、表面処理剤が水系であるために乾燥までの時間が長くなるので好ましくない。一方、固形分濃度が50%を超える場合は、薬剤の分散安定性の低下や粘度上昇などの不具合が生じるため好ましくない。

【0033】

【実施例】以下に本発明の実施例を比較例と共に挙げ、

本発明を具体的に説明する。尚、本発明の範囲はこれらの実施例により限定されるものではない。下記に実施例および比較例に用いられる試験片、その脱脂処理および金属材料用表面処理剤の塗布の方法について説明する。

【0034】1. 試験片の作製

(1-1) 供試材

下記に示した市販の素材を供試材として使用した。

・電気亜鉛めっき鋼板 (EG)

板厚=0.8mm、目付量=20/20 (g/m²)

・5%アルミニウム含有溶融亜鉛めっき鋼板 (GF)

板厚=0.8mm、目付量=90/90 (g/m²)

・亜鉛ニッケル合金めっき鋼板 (Zn/Ni)

板厚=0.8mm、目付量=20/20 (g/m²)

・溶融亜鉛めっき鋼板 (GI)

板厚=0.8mm、目付量=90/90 (g/m²)

・溶融55%亜鉛合金めっき鋼板 (GL)

板厚=0.8mm、目付量=90/90 (g/m²)

・合金化 (Zn-Fe) 溶融亜鉛めっき鋼板 (GA)

板厚=0.8mm、目付量=60/60 (g/m²)

・A-1100系アルミニウム板 (AL)

板厚=0.8mm

【0035】(1-2) 脱脂処理

供試材をシリケート系アルカリ脱脂剤のファインクリーナー4336 (登録商標: 日本パーカライジング (株) 製) を用いて、濃度20g/L、温度60℃の条件で2分間スプレー処理を行い、純水で30秒間水洗したのちに乾燥した。

【0036】(1-3) 金属材料用表面処理剤の塗布

0029に示す金属材料用表面処理剤をバーコーターで塗布し、300℃の雰囲気温度で乾燥した。

【0037】2. 塗装性能試験

(2-1) 平面部耐食性

JIS-Z-2371による塩水噴霧試験を120時間行い、白錆発生状況を観察した。

<評価基準>

◎=錆発生が全面積の3%未満

○=錆発生が全面積の3%以上10%未満

△=錆発生が全面積の10%以上30%未満

×=錆発生が全面積の30%以上

【0038】(2-2) 加工部耐食性

JIS-Z-2247によるエリクセン試験 (7mm押し出し) を行った後、JIS-Z-2371による塩水噴霧試験を72時間行い、白錆発生状況を観察した。

<評価基準>

◎=錆発生が全面積の10%未満

○=錆発生が全面積の10%以上20%未満

△=錆発生が全面積の20%以上30%未満

×=錆発生が全面積の30%以上

【0039】(2-3) 上塗り塗装密着性

メラミンアルキッド系塗料 (アミラック #1000、登

録商標：関西ペイント（株）製）を焼き付け乾燥後の膜厚が25 μ mになるように塗布して、125℃で20分間焼き付け、1次試験（24時間放置後）および2次試験（24時間放置後に2時間沸騰水浸漬を行い、さらに24時間放置後）の評価を行った。評価方法は、NTカッターで1mm間隔で100個基準点を作り、その基準点部分をエリクセン試験機で7mm押し出した後にセロテープ剥離を行い、塗膜の剥離状況で評価を行った。

<評価基準>

◎＝塗膜剥離個数、0個

○＝塗膜剥離個数、1個

△＝塗膜剥離個数、2～10個

×＝塗膜剥離個数、11～100個

【0040】3. 金属材料用表面処理剤

<処理液A>

(a) ヘキサメチレンジアミン1モルとア－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン2モルをエタノール中で反応させるにより得られた化合物100重量%に対して、(b) リン酸二水素アンモニウム5重量%を添加し、固形分濃度5%になるように脱イオン水で希釈した。尚、(a) 成分中の官能基数は2個、官能基当量は約294である。

【0041】<処理液B>

(a) #828タイプのビスフェノールA型エポキシ樹脂1モルとア－アミノプロピルトリエトキシシラン2モルをN－メチル－2－ピロリドン中で反応させることにより得られた化合物100重量%に対して、(b) 硫酸5重量%を添加し、固形分濃度5%になるように脱イオン水で希釈した。尚、(a) 成分の官能基数は2個、官能基当量は約411である。

【0042】<処理液C>

(a) アクリル酸1モルとブチルアクリレート5モルとメチルメタクリレート5モルとア－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン3モルとを脱イオン水の中で乳化重合することにより得られた化合物100重量%に対して、(b) 珪フッ化アンモニウム10重量%を添加し、固形分濃度5%になるように脱イオン水で希釈した。尚、(a) 成分の官能基数は3個、官能基当量は約694である。

【0043】<処理液D>処理液Aに更に、(c) アクリル酸1モルとメチルメタクリレート5モルと2－ヒドロキシエチルメタクリレート3モルとジメチルアミノエチルメタクリレート2モルとを脱イオン水の中で乳化重合することにより得られた化合物20重量%を配合し、固形分濃度5%になるように脱イオン水で希釈した。尚、(a) 成分の官能基数は2個、官能基当量は約294、(a) 成分と(c) 成分の固形分重量比(a)/(c)は5/1である。

【0044】<処理液E>処理液Bに更に、(c) #828タイプのエポキシ樹脂1モルとジメチルエタノール

アミン2モルとを反応させた後に酢酸を加えてpH4.5に調整した化合物100重量%を配合し、固形分濃度5%になるように脱イオン水で希釈した。尚、(a) 成分の官能基数は2個、官能基当量は約411、(a) 成分と(c) 成分の固形分重量比(a)/(c)は1/1である。

【0045】<処理液F>処理液Cに更に、(c) 3級および4級アミノ基を持つ水系ウレタン樹脂（アデカボントイターHUX-670、登録商標：旭電化工業（株）製）500重量%を配合し、固形分濃度5%になるように脱イオン水で希釈した。尚、(a) 成分の官能基数は3個、官能基当量は約694、(a) 成分と(c) 成分の固形分重量比(a)/(c)は1/5である。

【0046】<処理液G>処理液Aに更に、(d) 酢酸マグネシウム((CH₃COO)₂Mg)10重量%を配合し、固形分濃度5%になるように脱イオン水で希釈した。尚、(a) 成分の官能基当量は約294、(a) 成分に対する(d) 成分の配合量は10重量%である。

【0047】<処理液H>処理液Bに更に、(d) メタバナジン酸アンモニウム(NH₄VO₃)20重量%を配合し、固形分濃度5%になるように脱イオン水で希釈した。尚、(a) 成分の官能基数は2個、官能基当量は約411、(a) 成分に対する(d) 成分の配合量は20重量%である。

【0048】<処理液I>処理液Cに更に、(d) リン酸アルミニウム(AlPO₃)30重量%を配合し、固形分濃度5%になるように脱イオン水で希釈した。尚、(a) 成分の官能基数は3個、官能基当量は約694、(a) 成分に対する(d) 成分の配合量は30重量%である。

【0049】<処理液J>処理液Aに更に、(e) 2－ブチン－1，4－ジオール(HOCH₂C≡CCH₂OH)10重量%を配合し、固形分濃度5%になるように脱イオン水で希釈した。尚、(a) 成分の官能基数は2個、官能基当量は約294、(a) 成分に対する(e) 成分の配合量は10重量%である。

【0050】<処理液K>処理液Bに更に、(e) チオ尿素(H₂NCNHNH₂)10重量%を配合し、固形分濃度5%になるように脱イオン水で希釈した。尚、(a) 成分の官能基数は2個、官能基当量は約411、(a) 成分に対する(e) 成分の配合量は10重量%である。

【0051】<処理液L>処理液Dに更に、(d) 酢酸マグネシウム((CH₃COO)₂Mg)20重量%を配合し、固形分濃度5%になるように脱イオン水で希釈した。尚、(a) 成分の官能基数は2個、官能基当量は約294、(a) 成分と(c) 成分の固形分重量比(a)/(c)は5/1、(a) 成分に対する(d) 成分の配合量は20重量%である。

【0052】＜処理液M＞処理液Eに更に、(d)メタバナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) 20重量%とリン酸アルミニウム (AlPO_3) 30重量%を配合し、固形分濃度5%になるように脱イオン水で希釈した。尚、(a)成分の官能基数は2個、官能基当量は約411、(a)成分と(c)成分の固形分重量比(a)/(c)は1/1、(a)成分に対する(d)成分の配合量は40重量%である。

【0053】＜処理液N＞処理液Fに更に、(d)酢酸マグネシウム ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$) 20重量%と、(e)チオ尿素 (H_2NCSNH_2) 10重量%を配合し、固形分濃度5%になるように脱イオン水で希釈した。尚、(a)成分の官能基数は3個、官能基当量は約694、(a)成分と(c)成分の固形分比率(a)/(c)は1/5、(a)成分に対する(d)成分の配合量は20重量%、(a)成分に対する(e)成分に配合量は10重量%である。

【0054】＜処理液O＞

(a)ヘキサメチレンジアミン1モルとア－グリシドキシプロピトリメトキシシラン2モルをエタノール中で反応させるにより得られた化合物100重量%に対して、(b)リン酸二水素－アンモニウム5重量%と珪フッ化アンモニウム10重量%を添加し、固形分濃度5%になるように脱イオン水で希釈した。尚、(a)成分の官能基数は2個、官能基当量は約294である。

【0055】＜処理液P＞

(a)ビス(トリメトキシシリルプロピル)アミン(日本ユニカー(株)製、製品名A-1170)100重量%に対して、(b)リン酸二水素－アンモニウム5重量%と珪フッ化アンモニウム10重量%を添加し、(c)3級および4級アミノ基を持つ水系ウレタン樹脂(登録商標：アデカボンタイターHUX-760、旭電化工業(株)製)200重量%を配合し、固形分濃度5%になるように脱イオン水で希釈した。尚、(a)成分の官能基数は2個、官能基当量は約171、(a)成分と(c)成分の固形分重量比(a)/(c)は1/2である。

【0056】＜比較処理液Q＞

(a)アクリル酸50モルとブチルアクリレート100モルとメチルメタクリレート100モルと2-ヒドロキシエチルメタクリレート100モルとア－メタクリロキシプロピトリメトキシシラン1モルとを脱イオン水の中で乳化重合することにより得られた化合物(平均分子量約40000)100重量%に対して、(b)珪フッ化アンモニウム10重量%を添加し、固形分濃度5%になるように希釈した。尚、本処理液中の(a)成分の官

能基数は1個、官能基当量は約40000であり、本発明の(a)成分の官能基当量の範囲外である。

【0057】＜比較処理液R＞

(a)ヘキサメチレンジアミン1モルとア－グリシドキシプロピトリメトキシシラン2モルをエタノール中で反応させることにより得られた化合物100重量%に対して、硫酸1重量%を添加し、固形分濃度5%になるように脱イオン水で希釈した。尚、本処理液中の(a)成分の官能基数は2個、官能基当量は約294であるが、本処理液中には(b)成分に該当する化合物は配合されていない。

【0058】＜比較処理液S＞

(a)ア－メルカプトプロピトリメトキシシラン(信越化学工業(株)製、製品名KBMS03)100重量%に対して、(b)リン酸5重量%を添加し、固形分重量5%になるように脱イオン水で希釈した。尚、(a)成分は1分子中の官能基数が1個であり、本発明の範囲外である。

【0059】＜比較処理液T＞一時防錆用途の亜鉛めっき鋼板用クロメート処理薬剤ジクロム3360H(登録商標：日本パーカライジング(株)製)を適宜希釈して用いた。

【0060】＜比較処理液U＞中耐食用途の亜鉛めっき鋼板用クロメート処理薬剤ジクロム3383(登録商標：日本パーカライジング(株)製)を適宜希釈して用いた。

【0061】4. 試験結果

〔水準〕の表1に金属材料用表面処理剤の試験水準の一覧、〔結果〕の表2に金属材料用表面処理剤の塗装板性能試験結果の一覧を示し、実施例と比較例を説明する。

【0062】表2のNo. 1～25は、亜鉛系メッキ鋼板に本発明の金属材料用表面処理剤(表1の実施例のNo. 1～25)を塗布後乾燥して皮膜を形成させたものであり、平面部耐食性、加工部耐食性、上塗り塗装密着性の各性能が何れも良好である。一方、本発明とは異なる表1の比較例No. 1～5の処理薬剤を用いた表2のNo. 27～31では、平面部耐食性、加工部耐食性、上塗り塗装密着性とも劣っている。

【0063】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の金属材料用表面処理剤を亜鉛めっき鋼板の表面に塗布することにより、平面部耐食性、加工部耐食性、上塗り塗装密着性の優れた皮膜が得られるのである。

【0064】

【表1】

金属材料用表面処理剤の試験水準の一覧

No	素材	処理液	試験板 組成	皮膜厚 g/m ²	
実 施	1	EG	A	100℃	1.0
	2	EG	B	100℃	1.0
	3	EG	C	100℃	1.0
	4	EG	D	100℃	1.0
	5	EG	E	100℃	1.0
	6	EG	F	100℃	1.0
	7	EG	G	100℃	1.0
	8	EG	H	100℃	1.0
	9	EG	I	100℃	1.0
	10	EG	J	100℃	1.0
実 施	11	EG	K	100℃	1.0
	12	EG	L	100℃	1.0
	13	EG	M	100℃	1.0
	14	EG	N	100℃	1.0
	15	EG	O	100℃	1.0
	16	EG	P	100℃	1.0
	17	EG	A	80℃	1.0
	18	EG	B	220℃	1.0
	19	EG	C	100℃	0.3
	20	EG	D	100℃	3.0
実 施	21	GF	E	100℃	1.0
	22	GI	K	100℃	1.0
	23	GA	E	100℃	1.0
	24	GL	E	100℃	1.0
	25	Zn-Ni	E	100℃	1.0
	26	AL	E	100℃	1.0
比 較 例	1	EG	Q	100℃	1.0
	2	EG	R	100℃	1.0
	3	EG	Q	150℃	3.0
	4	EG	R	150℃	3.0
	5	EG	S	100℃	1.0
例	6	GI	T	80℃	Cr=15mg/m ²
	7	EG	U	100℃	Cr=40mg/m ²

【0065】

【表2】

金属材料用表面処理剤の塗装性能試験結果の一覧

No	表1の水準No	耐食性		上塗り塗装密着性	
		平面部	加工部	1次	2次
1	実施例 No. 1	◎	○	◎	◎
2	実施例 No. 2	◎	○	◎	◎
3	実施例 No. 3	◎	○	◎	◎
4	実施例 No. 4	◎	◎	◎	◎
5	実施例 No. 5	◎	◎	◎	◎
6	実施例 No. 6	◎	◎	◎	◎
7	実施例 No. 7	◎	◎	◎	◎
8	実施例 No. 8	◎	◎	◎	◎
9	実施例 No. 8	◎	◎	◎	◎
10	実施例 No. 10	◎	◎	◎	◎
11	実施例 No. 11	◎	◎	◎	◎
12	実施例 No. 12	◎	◎	◎	◎
13	実施例 No. 13	◎	◎	◎	◎
14	実施例 No. 14	◎	◎	◎	◎
15	実施例 No. 15	◎	◎	◎	◎
16	実施例 No. 16	◎	○	◎	◎
17	実施例 No. 17	◎	○	◎	◎
18	実施例 No. 18	○	○	◎	◎
19	実施例 No. 19	◎	◎	◎	◎
20	実施例 No. 20	◎	◎	◎	◎
21	実施例 No. 21	◎	◎	◎	◎
22	実施例 No. 22	◎	◎	◎	◎
23	実施例 No. 23	◎	◎	◎	◎
24	実施例 No. 24	◎	◎	◎	◎
25	実施例 No. 25	◎	◎	◎	◎
26	実施例 No. 26	◎	◎	◎	◎
27	比較例 No. 1	×	×	○	△
28	比較例 No. 2	×	×	○	△
29	比較例 No. 3	△	△	△	△
30	比較例 No. 4	△	△	△	△
31	比較例 No. 5	×	×	△	△
32	比較例 No. 6	△	×	×	×
33	比較例 No. 7	○	◎	◎	×

フロントページの続き

(72)発明者 水野 賢輔

東京都中央区日本橋1-15-1 日本バー
カライジング株式会社内

Fターム(参考) 4K026 AA02 AA07 AA09 AA12 AA13

AA22 BA01 BB06 BB08 CA13

CA16 CA19 CA23 CA24 CA26

CA28 CA30 CA37 CA38 CA39

CA40 DA15 DA16 EA08